

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-181527

(43)Date of publication of application : 07.08.1991

(51)Int.Cl.

C08J 3/26

C08K 5/10

C08K 5/17

C08L 7/02

C08L 21/02

(21)Application number : 01-319462

(71)Applicant : JAPAN ATOM ENERGY RES INST

(22)Date of filing : 08.12.1989

(72)Inventor : MAKUUCHI KEIZO

YOSHII FUMIO

ISHIGAKI ISAO

SUDARAJIYA ISUKANDAARU

(54) PEROXIDE VULCANIZATION OF RUBBER LATEX USING ACRYLATE ESTER AS ACCELERATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To vulcanize a rubber latex at low temperature within a short time by simultaneously employing an acrylate ester, a hydroperoxide and a reducing agent.

CONSTITUTION: A rubber latex is vulcanized with (A) an acrylate ester (preferably n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, t-butyl acrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, tetramethylol methane tetraacrylate, etc.), (B) a hydroperoxide (preferably t-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene hydroperoxide, etc.) and (C) a reducing agent (preferably tetraethylene pentamine, pentaethylene hexamine, diethylene triamine, etc.). The components A, B and C are added to the rubber latex preferably in amounts of 1-20 pts.wt., 0.05-2 pts.wt. and 0.05-2 pts.wt., respectively, per 100 pts.wt. of the solid content of the rubber latex.

*corresponds to
DE 46 37 814 A1*



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 40 37 814.4
22 Anmeldetag: 28. 11. 90
43 Offenlegungstag: 13. 6. 91

51 Int. Cl.⁵:
C 08 L 21/02
C 08 J 3/24
C 08 K 5/14
C 08 K 5/10
// (C 08 L 21/02,
7:02) C 08 L 9:02 (C 08 L
5/14, C 08 K 5:17)

DE 40 37 814 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31

08.12.89 JP 319462/89

71 Anmelder:

Japan Atomic Energy Research Institute,
Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:

Fechner, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5202
Hennef

72 Erfinder:

Makkuuchi, Keizo, Gunma, JP; Yoshii, Fumio,
Fujioka, Gunma, JP; Ishigaki, Isao, Maebashi,
Gunma, JP; Iskandar, Sudradjat, Tangerang,
Jawa-Barat, ID

54 Verfahren zum Vulkanisieren von Gummilatex mit Peroxid unter Benutzung von Acrylatester als Beschleuniger

57 Die Verbesserung des Verfahrens zum Vulkanisieren von Gummilatizes wird erreicht durch Zusatz eines Acrylatesters, eines Hydroperoxids und eines Reduktionsmittels zu den Gummilatizes.

DE 40 37 814 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vulkanisieren von Gummilatizes (die nachfolgend häufig einfach als "Latizes" bezeichnet werden). Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Vulkanisieren von Gummilatizes durch Zusatz eines Acrylatesters, eines Wasserstoffperoxids und eines Reduktionsmittels zu den Gummilatizes.

Der kombinierte Einsatz eines Wasserstoffperoxids und eines Reduktionsmittels zur Vulkanisierung von Gummilatizes ist bekannt und in der Japanischen Patentveröffentlichung Nr. 25011/1963 beschrieben. Nach diesem Verfahren werden Wasserstoffperoxid und ein Reduktionsmittel den Gummilatizes zugesetzt, die dann zur Vulkanisierung auf 60°C erhitzt werden. Dabei erfordert es aber wenigstens 6 Stunden, um den Vulkanisierungsvorgang zu beenden.

Die Erfinder führten intensive Studien durch, um das vorgenannte Problem des bekannten Verfahrens zu lösen und gelangten dabei zu der vorliegenden Erfindung, nach der Gummilatizes bei tieferen Temperaturen in kürzeren Zeiträumen gehärtet werden können. Der Kern der Erfindung liegt in dem Einsatz von Acrylatestern, was für den Fachmann überraschend ist, der das herkömmliche Verfahren der Gummivulkanisierung mit Peroxiden praktiziert hat.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Schaffung eines Verfahrens, durch das Gummilatizes in einer wirtschaftlichen und sicheren Weise vulkanisiert werden können. Insbesondere ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, nach dem Gummilatizes bei einer tieferen Temperatur und in einer kürzeren Zeitdauer als bei dem herkömmlichen Vulkanisierungsverfahren vulkanisiert werden können.

Die sich aus dem Stand der Technik ergebende Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Einsatz eines Acrylatesters in Kombination mit einem Peroxid gelöst.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im einzelnen beschrieben. Die hier benutzte Bezeichnung "Gummilatizes" umfaßt nicht nur natürliche und synthetische Gummilatizes, sondern auch Gemische von Naturgummilatizes und Synthesegummilatizes. Die Naturgummilatizes werden in Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Konservierungsmittel als hochammoniakalische oder niedrigammoniakalische Latizes klassifiziert; das erfindungsgemäße Verfahren ist ungeachtet der Art des eingesetzten Konservierungsmittels bei allen Naturgummilatizes anwendbar. Synthetische Latizes umfassen Isoprenlatizes, Polybutadienlatizes, Styrol/Butadien-Copolymerlatizes, Acrylnitril/Butadien-Copolymerlatizes, Styrol/Butadien/Vinylpyridin-Copolymerlatizes, durch Carbonsäure modifizierte Styrol/Butadien-Copolymerlatizes, Acrylatlatizes, usw. Diese synthetischen Latizes können durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung in wirksamer Weise vulkanisiert werden. In bestimmten Anwendungen können Naturgummilatizes als Gemische mit synthetischen Latizes vulkanisiert werden. Gewünschtenfalls können nach der vorliegenden Erfindung Naturgummilatizes getrennt von synthetischen Latizes vulkanisiert und die beiden vulkanisierten Latizes im Gemisch miteinander eingesetzt werden.

Der nach der vorliegenden Erfindung in die Gummilatizes einzubringende Acrylatester wird aus der folgenden Gruppe ausgewählt: n-Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, t-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolmethantriacyrat, Trimethyloläthantriacyrat, Tetramethylolmethantetraacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Tetramethylolmethantrimethacrylat und deren Gemische.

Diese Acrylatester werden in Mengen eingesetzt, die im allgemeinen von 1 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-Teile je 100 Gew.-Teile des Feststoffgehalts des Gummis reichen. Wenn weniger als 1 Gew.-Teil eines Acrylatesters eingesetzt wird, ergibt sich nicht die gewünschte Härtungsbeschleunigungswirkung. Der Einsatz von mehr als 20 Gew.-Teilen eines Acrylatesters ist nicht nur unwirtschaftlich, sondern auch schädlich für die Zugfestigkeit des Gummis. Für die Zugabe der Acrylatester zu den Latizes ist keine spezielle Technik erforderlich, wenn man davon absieht, daß die Acrylatester zur Vermeidung einer Koagulation des Gummis nicht auf einmal zugesetzt werden sollen. Vorzugsweise werden die Acrylatester den Latizes langsam unter schwacher Rührung zugesetzt. Gewünschtenfalls können die zuzusetzenden Acrylatester mit oberflächenaktiven Mitteln emulgiert werden. Gummiteilchen, die Acrylatester absorbieren, quellen und vergrößern das Volumen der Feststoffgehalte, was zu einem Anstieg der Viskosität des Latex führt. Dieses Problem kann dadurch vermieden werden, daß man den Latex vorher mit einem geeigneten Verdünnungsmittel, wie z. B. wäßrigem Ammoniak, verdünnt, so daß der Feststoffgehalt des Gummis abnimmt. Um eine gleichförmige Auflösung der Acrylatester in dem Gummilatex zu erreichen, ist es erwünscht, den letzteren wenigstens 30 Minuten nach der Zugabe der Acrylatester zu rühren und dann einen Zeitraum von wenigstens etwa 2–20 Stunden stehen zu lassen.

Das nach der vorliegenden Erfindung in einen Gummilatex einzuführende Wasserstoffperoxid wird aus der folgenden Gruppe ausgewählt: t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Diisopropylbenzolhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, 1,1,3,3-Tetramethylbutylhydroperoxid und deren Gemische.

Diese Peroxide werden in Mengen eingesetzt, die im allgemeinen von 0,05 bis 2,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil je 100 Gew.-Teile Feststoffgehalt des Gummis reichen. Wenn weniger als 0,1 Gew.-Teil eines Peroxids eingesetzt wird, ergibt sich nicht der gewünschte Härtungseffekt. Die Verwendung von mehr als 2 Gew.-Teilen Peroxid ist einfach unwirtschaftlich. Die oben aufgeführten Wasserstoffperoxide können den Gummilatizes als Lösung in Acrylatestern zugesetzt werden. Alternativ können sie auch getrennt von Acrylatestern zugegeben werden. Flüssige Hydroperoxide können den Gummilatizes direkt zugesetzt werden. Gewünschtenfalls können sie aber auch als Dispersion unter Verwendung in der Technik üblicher oberflächenaktiver Mittel zugegeben werden.

Das in einen Gummilatex nach der Erfindung einzubringende Reduktionsmittel wird aus der Gruppe ausgewählt, die aus Tetraäthylenpentamin, Pentaäthylenhexamin, Diäthylentriamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Ascorbinsäure und deren Gemischen besteht. Diese Reduktionsmittel werden in Mengen eingesetzt,

die im allgemeinen von 0,05 bis 2,0 Gew.-Teile, vorzugsweise von 0,1 bis 1 Gew.-Teil je 100 Gew.-Teile des Feststoffgehalts des Gummis reichen. Wenn weniger als 0,1 Gew.-Teil eines Reduktionsmittels verwendet wird, verläuft die Vulkanisierung nicht bis zu dem gewünschten Umfang. Der Einsatz von mehr als 2 Gew.-Teilen eines Reduktionsmittels ist einfach unwirtschaftlich. Die oben aufgeführten Reduktionsmittel werden dem Gummilatax nach Zugabe der Acrylatester und Hydroperoxide zugesetzt.

Die Vulkanisierung kann bei irgendeiner Temperatur durchgeführt werden, bei welcher der Latex beständig bleibt. Je höher die Temperatur der Vulkanisierung ist, um so kürzer ist die Zeit, die erforderlich ist, um den Vulkanisierungsvorgang zu beenden. Gewöhnlich werden Temperaturen von 20 bis 80°C angewandt, wobei der Bereich von 30 bis 50°C bevorzugt wird. Die zur vollständigen Vulkanisation erforderliche Zeit hängt von der verwendeten Art des Hydroperoxids, des Reduktionsmittels und des Acrylatesters sowie auch von den Anteilen ab, in denen sie in einen Gummilatax eingearbeitet werden. Gewöhnlich ist jedoch ein Zeitraum von 1 bis 6 Stunden ausreichend. Vorzugsweise wird bei dem Vulkanisationsverfahren eine inerte Atmosphäre benutzt.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene vulkanisierte Latex hat die gleichen kolloidalen Eigenschaften wie der unvulkanisierte Latex, und er kann durch verschiedene, in der Technik übliche Kompoundierverfahren formuliert werden. Aus ihm können verschiedene Gummiartikel durch Tauchung oder irgendein anderes Verfahren hergestellt werden.

Beispiel 1

Ein mit einem Rührer ausgestatteter Glaskolben wurde mit 750 g eines hochammoniakalischen Naturgummilatax (Produkt aus Malaysia; 60,1% Feststoffe im Gummi) beschickt. Während der Latex mit 40 UpM gerührt wurde, wurden 230 ml 1%iges wäßriges Ammoniak und 9 ml einer 10%igen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung zugesetzt. Dem Gemisch wurden 22,5 g n-Butylacrylat zugesetzt, die 0,68 g Cumolhydroperoxid ("Percumil H" der Nippon Oil & Fats Co., Ltd.; Reinheit 83%) enthielten, und das resultierende Gemisch wurde unter Rührung mit 40 UpM bei 40°C gehalten. Bei fortgesetzter Rührung wurden 0,68 g Tetraäthylenpentamin zugesetzt, und der Latex wurde auf 40°C gehalten. Nach zwei Stunden wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt, und ein Teil von ihm wurde auf eine horizontale Glasplatte gegossen und bei Raumtemperatur getrocknet, bis er klar wurde. Der getrocknete Latex wurde dann von der Glasplatte getrennt und 1 Stunde bei 80°C getrocknet. Man erhielt einen Film einer Dicke von 0,45 mm.

Die Zugfestigkeit des Films wurde nach der Methode der JIS Z 6301 gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Ein mit einem Rührer ausgestatteter Glaskolben wurde mit 750 g eines hochammoniakalischen Naturgummilatax (Produkt aus Malaysia; 60,1% Feststoffe im Gummi) beschickt. Während der Latex mit 40 UpM gerührt wurde, wurden 230 ml 1%iges wäßriges Ammoniak und 9 ml einer 10%igen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung zugesetzt. Dem Gemisch wurden 0,68 g Cumolhydroperoxid ("Percumil H" der Nippon Oil & Fats Co., Ltd.; Reinheit 83%) zugesetzt, und das erhaltene Gemisch wurde unter Rühren mit 40 UpM auf 40°C gehalten. Bei fortgesetzter Rührung wurden 0,68 g Tetraäthylenpentamin zugegeben, und der Latex wurde auf 40°C gehalten. Nach zwei Stunden wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt und ein Teil davon auf eine horizontale Glasplatte gegossen und bei Raumtemperatur getrocknet, bis er klar wurde. Der getrocknete Latex wurde von der Glasplatte getrennt und 1 Stunde bei 80°C getrocknet. Man erhielt einen Film einer Dicke von 0,45 mm.

Die Zugfestigkeit des Films wurde nach der Methode der JIS Z 6301 gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2

Ein mit einem Rührer ausgestatteter Glaskolben wurde mit 750 g eines hochammoniakalischen Naturgummilatax (Produkt aus Malaysia; 60,1% Feststoffe im Gummi) beschickt. Während der Latex mit 40 UpM gerührt wurde, wurden 230 ml 1%iges wäßriges Ammoniak und 9 ml einer 10%igen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung zugesetzt. Dem Gemisch wurden 22,5 g 2-Äthylhexylacrylat zugegeben, und das resultierende Gemisch wurde mit 40 UpM gerührt. Anschließend wurden 0,68 g t-Butylhydroperoxid ("Perbutil H" der Nippon Oil & Fats Co., Ltd.; Reinheit 69%) und 0,68 g Tetraäthylenpentamin zugesetzt, und das Gemisch wurde unter Rühren mit 40 UpM auf 50°C gehalten. Zwei Stunden später wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt, ein Teil von ihm wurde auf eine horizontale Glasplatte gegossen und bei Raumtemperatur bis zum Klarwerden getrocknet. Der getrocknete Latex wurde von der Glasplatte getrennt und 1 Stunde bei 80°C getrocknet. Man erhielt einen Film mit einer Dicke von 0,45 mm.

Die Zugfestigkeit des Films wurde nach der Methode der JIS Z 6301 gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Ein mit einem Rührer ausgerüsteter Glaskolben wurde mit 750 g hochammoniakalischen Naturgummilatax (Produkt aus Malaysia; 60,1% Feststoffe im Gummi) beschickt. Während der Latex mit 40 UpM gerührt wurde, wurden 230 ml 1%iges wäßriges Ammoniak und 9 ml einer 10%igen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung zugegeben. Dem Gemisch wurden 0,68 g t-Butylhydroperoxid ("Perbutil H" der Nippon Oil & Fats Co., Ltd.; Reinheit 69%) und 0,68 g Tetraäthylenpentamin zugesetzt, und das Gemisch wurde unter Rühren mit 40 UpM auf 50°C

gehalten. Zwei Stunden später wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt, ein Teil von ihm wurde auf eine horizontale Glasplatte gegossen und bei Raumtemperatur bis zum Klarwerden getrocknet. Der getrocknete Latex wurde von der Glasplatte getrennt und 1 Stunde bei 80°C getrocknet. Man erhielt einen Film einer Dicke von 0,45 mm.

Die Zugfestigkeit des Films wurde nach der Methode der JIS Z 6301 gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

Die Beispiele 1 und 2 unterscheiden sich von den Vergleichsbeispielen 1 und 2 dadurch, daß in den letzteren keine Acrylatester eingesetzt wurden. Ein Vergleich zwischen den Beispielen und den Vergleichsbeispielen zeigt deutlich die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem ein Acrylatester als Härtungsbeschleuniger eingesetzt wird.

Tabelle 1

	Beisp. 1	Vergl.-Beisp. 1	Beisp. 2	Vergl.-Beisp. 2
Zugfestigkeit (MPa)	28	13	31	22
Dehnung (%)	850	530	800	680
bleibende Dehnung (%) (elongation set)	3	12	2	9
Reißfestigkeit (kgf/cm)	35	21	43	27

Patentansprüche

1. Verfahren zum Vulkanisieren eines Gummilatex unter Verwendung eines Hydroperoxids und eines Reduktionsmittels in Kombination mit einem Acrylatester
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gummilatex aus der Gruppe auswählt, die aus Naturgummilatizes, Synthesegummilatizes und deren Gemischen besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Acrylatester aus der Gruppe auswählt, die aus n-Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, t-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Tetramethylolmethantriacyrat, Trimethyloläthantriacyrat, Tetramethylmethantetraacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Tetramethylolmethantrimethacrylat und ihren Gemischen besteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Hydroperoxid aus der Gruppe auswählt, die aus Cumolhydroperoxid, Diisopropylbenzolhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, 1,1,3,3-Tetramethylbutylhydroperoxid und deren Gemischen besteht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reduktionsmittel aus der Gruppe auswählt, die aus Tetraäthylenpentamin, Pentaäthylenhexamin, Diäthylentriamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Ascorbinsäure und deren Gemischen besteht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Acrylatester in einer Menge von 1 bis 20 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile des Feststoffgehalts des Gummis zusetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Hydroperoxid in einer Menge von 0,05 bis 2,0 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile des Feststoffgehalts des Gummis zusetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reduktionsmittel in einer Menge von 0,05 bis 2,0 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile des Feststoffgehalts des Gummis zusetzt.